

**ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО ВОЛОКНИСТОГО  
НОСИТЕЛЯ ДО И ПОСЛЕ ЕГО ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ  
МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ**

И.А. Лысак, Г.В. Лысак

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Т.Д. Малиновская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [lysakia@tpu.ru](mailto:lysakia@tpu.ru)

**INFRARED SPECTROSCOPY OF POLYPROPYLENE FIBROUS CARRIER BEFORE AND  
AFTER ITS SURFACE MODIFICATION WITH METAL NANOPARTICLES**

I.A. Lysak, G.V. Lysak

Scientific Supervisor: Prof., Dr. T.D. Malinovskaya

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: [lysakia@tpu.ru](mailto:lysakia@tpu.ru)

*In this paper, we propose the IR spectroscopy study of the molecular and supramolecular structure of polypropylene fiber when used as a metal nanoparticle carrier, as illustrated by nanoparticles of tin dioxide. The paper shows that the metal-oxygen valence vibration bands appears in IR spectra due to modification. At the same time, the carrier material stays stereoregular with a helical structure.*

Полипропиленовые волокнистые материалы, полученные способом аэродинамического диспергирования расплава, обладают рядом уникальных свойств, и активно изучаются различными методами. В последнее время успешно продвигаются работы по созданию фильтровальных материалов, поверхностно модифицированных активными металлсодержащими наночастицами. К таким материалам относится, в частности, полипропиленовый волокнистый носитель (ПВН) с закрепленными на его поверхности наночастицами  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  [1]. Строение и свойства модифицированных материалов, а, следовательно, функциональные возможности и области их применения во многом зависят от технологии их приготовления [2]. Поэтому возникает необходимость тщательного исследования каждого продукта, полученного новым способом. В настоящей работе представлены результаты изучения методом ИК спектроскопии молекулярной и надмолекулярной структуры ПВН и системы «наночастицы диоксида олова – полипропиленовый волокнистый носитель».

Исходя из предположения, что характерные спектроскопические свойства носителя не меняются при модифицировании, следует начать рассмотрение с краткой характеристики колебательных спектров базового продукта, а затем приступить к анализу изменений, наблюдаемых в спектрах после модифицирования поверхности ПВН. В спектре исходного материала в области  $1200\text{--}800\text{ см}^{-1}$  наблюдается несколько сильных и средних полос поглощения характеристических групповых частот

валентных колебаний СН группы, симметричного деформационного колебания  $\text{CH}_2$  группы ( $\nu=1435 \text{ см}^{-1}$ ), антисимметричного деформационного колебания  $\text{CH}_3$  группы ( $\nu=1454 \text{ см}^{-1}$  и  $1460 \text{ см}^{-1}$ ), симметричного деформационного колебания  $\text{CH}_3$  группы ( $\nu=1380 \text{ см}^{-1}$ ). В ИК-спектрах носителя также присутствуют ярко выраженные полосы поглощения 1366, 1330, 1305, 1295 (плечо), 1258, 1228, 1103, 1045, 995, 895, 842 и  $810 \text{ см}^{-1}$ , которые свидетельствуют об изотактической структуре материала носителя [3]. Относительное содержание различных конформеров оценивалось по отношению оптической плотности в максимуме полос поглощения  $840 \text{ см}^{-1}$ ,  $973 \text{ см}^{-1}$ . Полоса  $840 \text{ см}^{-1}$ , характерная для спектра ПВН, определяет количество цепей, состоящих из чередующихся транс-гош-конформеров  $(\text{T-G})_n$   $n>10$ . Полоса  $973 \text{ см}^{-1}$  характеризует содержание конформеров  $(\text{T-G})_n$   $n>4$  в аморфных областях высокомолекулярного кристаллизующегося полимера. Наличие сегментов в спиральной конформации подтверждает полоса поглощения  $998 \text{ см}^{-1}$ . Свернутая конформация, которая идентифицируется по полосе  $1155 \text{ см}^{-1}$ , отсутствует. Отнесение интенсивности полосы  $973 \text{ см}^{-1}$  к интенсивности полосы  $840 \text{ см}^{-1}$  показало, что в микроструктуре носителя преобладают длинные сегменты ( $n>10$ ) в спиральной транс-гош конформации, которые приводят к возникновению протяженных ламелярных структур, образующих в объеме полимера протяженные агрегаты в виде сетки.

Известно, что при высокотемпературном диспергировании расплава полипропилен подвергается интенсивной термодеструкции. Ее следствием является образование в материале структурных дефектов, в том числе не характерных для исходного полимера непредельных и кислородсодержащих функциональных групп, таких как гидроперекисные, карбонильные, эфирные и др.

При анализе ИК-спектров на поверхности носителя обнаружены полосы поглощения в области  $1720 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащие валентным колебаниям группы  $\text{C=O}$ , свидетельствующие об образовании кислородсодержащих центров, а также полосы поглощения в области  $2500\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $3400\text{--}3460 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям ОН-группы, и полосы поглощения в области  $1620 \text{ см}^{-1}$  и  $2130 \text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения  $1620 \text{ см}^{-1}$  соответствует внутримолекулярному деформационному колебанию молекулы воды, которое заключается в изменении угла между ОН-связями. Полоса при  $2130 \text{ см}^{-1}$  отнесена к составному колебанию: деформационное вместе с либрационным. Либрационные колебания молекулы воды являются межмолекулярными и связаны с вращением молекулы и вращательным колебаниям воды, что не противоречит данным, опубликованным в работе [4].

Также был проведен спектральный анализ образца исходного материала, который был осушен посредством выдержки в бюксе с  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Существенным отличием, по сравнению с исходным полипропиленовым волокнистым материалом, является уменьшение в ИК - спектрах данного образца широкой полосы поглощения с максимумом при  $3400\text{--}3460 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям ОН-группы и полос поглощения в области  $1620 \text{ см}^{-1}$  и  $2130 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих деформационным и либрационным колебаниям воды.

ИК-спектры, высушенных при комнатной температуре ( $20\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) образцов носителя, содержащих на поверхности гидратированные оксиды олова, кроме полос поглощения, относящихся к изотактическому полипропилену, содержат полосы поглощения с несколькими максимумами:  $427,5 \text{ см}^{-1}$ ,  $440,4 \text{ см}^{-1}$ ,  $506,5 \text{ см}^{-1}$ ,  $605,6 \text{ см}^{-1}$ . Все они могут быть определены, как полосы поглощения, принадлежащие к валентным колебаниям металл – кислород ( $\nu_{\text{O-Sn-O}}$ ), которые можно рассматривать как колебания связей

Sn–O с разной координационной насыщенностью олова. Частота колебаний уменьшается с увеличением координационного числа катиона на поверхности оксида. Пик с максимумом при  $1259\text{ см}^{-1}$  может характеризовать деформационные колебания гидроксогрупп, координированных ионом металла. Существенным отличием по сравнению с исходным полипропиленовым волокнистым материалом является также увеличение в ИК-спектрах интенсивности широкой полосы поглощения в области  $2500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $3400\text{--}3460\text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям OH-групп и молекулярной воде, и полосы деформационных колебаний OH-групп с максимумом  $1620\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ . При этом в ИК-спектрах исчезают полосы поглощения неионизированной карбоксильной группы и появляются две новые полосы  $1535\text{ см}^{-1}$  и  $1442\text{ см}^{-1}$  (антисимметричные и симметричные колебания группы  $\text{COO}^-$ ), что связано с вовлечением карбонильной группы в координацию с оловом. Значение разности  $\Delta = [\nu_a(\text{CO}_2) - \nu_s(\text{CO}_2)]$  указывает на образование хелатного комплекса, в котором карбоксильная группа является бидентатным лигандом, который координируется ионом металла посредством донорных атомов кислорода [5].

ИК-спектр системы «наночастицы диоксида олова – полипропиленовый волокнистый носитель» содержит ярко выраженные полосы поглощения  $1366, 1330, 1305, 1295$  (плечо),  $1258, 1228, 1103, 1045, 995, 895, 842$  и  $810\text{ см}^{-1}$ , которые свидетельствуют об изотактической структуре материала носителя. Отношение интенсивности полосы  $973\text{ см}^{-1}$  к интенсивности полосы  $840\text{ см}^{-1}$  в исходном и модифицированном образце осталось без изменения. Следовательно, в микроструктуре носителя после закрепления наноразмерного диоксида олова остались преобладать длинные сегменты ( $n > 10$ ) в спиральной транс-гош конформации.

Таким образом, проведенное исследование показывает изменения в молекулярной структуре полимера в результате его модифицирования, которые отражаются появлением в ИК спектрах новых полос, не перекрывающихся полосами исходного образца. Выявлено, что после модифицирования материал носителя сохраняет свою спирально-цепочечную конформацию и остается стереорегулярным. Таким образом, материал носителя в процессе модифицирования не подвергается деструкции и, сохраняя исходный комплекс свойств, приобретает новые функциональные характеристики, обусловленные наличием активных наночастиц на поверхности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lysak I.A., Lysak G.V., Malinovskaya T.D., Sachkov V.I. Microwave-assisted synthesis of tin dioxide nanocrystals on the surface of polypropylene melt-blown nonwovens // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 880. – P.195-198
2. Перепелкин К.Е. Химические волокна: развитие производства, методы получения, свойства, перспективы / монография. – Изд-во СПГУТД. Санкт-Петербург. – 2008. – 354 с.
3. Филимошкин А.Г., Воронин Н.И. Химическая модификация полипропилена и его производных. – Томск: Издательство томского университета, 1988. – 180 с.
4. Chaikovskaya O.N., Petrova A.Y., Malinovskaya T.D., Artyushin V.R. Spectral investigation of photochemical properties of polypropylene microfiber // *Optics and Spectroscopy*. – 2013. – Vol. 114(1). – P.78-82.
5. Накамото К. ИК и КР спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир. 1991. – 536 с.